

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

Reference (9)

(11)Publication number : 2001-064583

(43)Date of publication of application : 13.03.2001

(51)Int.Cl.

C09D183/04

B05D 5/00

C09D 5/00

C09D 5/02

C09D 7/12

C09D133/00

(21)Application number : 11-245207

(71)Applicant : TOTO LTD

(22)Date of filing : 31.08.1999

(72)Inventor : TAKAHASHI KAZUO  
SHIMOBUKIKOSHI MITSUhide  
SENGOKU MAKOTO  
TAKEDA KOJI  
SHIMAI AKIRA**(54) PHOTOCATALYST COATING COMPOSITION, PHOTOCATALYTIC COATING FILM, ARTICLE COVERED THEREWITH, AND METHOD FOR FORMING THE COATING FILM**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a photocatalytic coating film excellent in hydrophilicity and stain resistance by applying a coating composition essentially comprising photocatalyst particles, a silicone-acrylic resin, and an aqueous solvent to the surface of a substrate so as to form an inclined- composition coating film wherein the concentration of the photocatalyst particles is low at the vicinity of the interface in contact with the substrate and is high at the vicinity of the surface of the coating film.

SOLUTION: Titanium oxide is suitable for the photocatalyst particles, and its content is preferably 30-80 wt.% based on the total solid content of the photocatalyst coating composition. The silicone-acrylic resin is an anionic emulsion resin comprising an inorganic component containing siloxane bonds as the main component and an organic component containing an acrylic resin as the main component, and the contents of the inorganic and organic components are preferably 20-90 wt.% and 5-75 wt.%, respectively, based on the total solid content. When the average content of the photocatalyst particles per unit volume with regard to all the coating film is set at 100, then the concentration gradient at the vicinity of the interface in contact with the substrate is adjusted to 80 or lower to prevent the interfacial degradation and the concentration gradient at the vicinity of the coating film surface is adjusted to 120 or higher to improve the photocatalyst capability.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-64583

(P2001-64583A)

(43) 公開日 平成13年3月13日 (2001.3.13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
C 0 9 D 183/04		C 0 9 D 183/04	4 D 0 7 5
B 0 5 D 5/00		B 0 5 D 5/00	H 4 J 0 3 8
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	L
5/02		5/02	
7/12		7/12	Z
審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平11-245207	(71) 出願人	000010087 東陶機器株式会社 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
(22) 出願日	平成11年8月31日 (1999.8.31)	(72) 発明者	高橋 一雄 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内
		(72) 発明者	下吹越 光秀 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内
		(72) 発明者	千國 真 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 光触媒塗料組成物、光触媒性塗膜、該塗膜被覆物品および該塗膜形成方法

## (57) 【要約】

【課題】 基材と光触媒性塗膜との間の界面劣化を生じることがなく、親水性、防汚性、防曇性などを有す耐久性に優れた光触媒性塗膜を形成することのできる光触媒含有塗料組成物および該塗膜が形成された被覆物品を提供すること

【解決手段】 シリコーンアクリル樹脂と光触媒粒子と水系溶媒を必須成分とする塗料組成物であって、該塗料組成物が基材上に塗布製膜されると、光触媒粒子が膜厚方向に濃度勾配を有して傾斜組成塗膜を形成することを特徴とする光触媒塗料組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シリコンアクリル樹脂と光触媒粒子と水系溶媒を必須成分とする塗料組成物であって、該塗料組成物が基材上に塗布製膜されると、光触媒粒子が膜厚方向に濃度勾配を有して傾斜組成塗膜を形成することを特徴とする光触媒塗料組成物。

【請求項 2】 前記光触媒粒子が、全固形分に対し 5～80 重量%の範囲で含んでいることを特徴とする請求項 1 に記載の光触媒塗料組成物。

【請求項 3】 前記光触媒粒子が酸化チタンであること 10 を特徴とする請求項 1 又は 2 記載の光触媒塗料組成物。

【請求項 4】 前記光触媒粒子が Mg、Al、Si、Ti、Fe、Zn、Sn、Sb の群より選ばれる少なくとも 1 種の金属の（含水）酸化物で被覆された酸化チタンであることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の光触媒塗料組成物。

【請求項 5】 前記光触媒粒子が Si の（含水）酸化物で被覆された酸化チタンであって、酸化チタンの被覆処理量が SiO<sub>2</sub> 換算で酸化チタン 100 重量部に対し 1～125 重量部であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の光触媒塗料組成物。 20

【請求項 6】 前記酸化チタンの粒子径が 1～100 nm であることを特徴とする請求項 3 から 5 の何れかに記載の光触媒塗料組成物。

【請求項 7】 前記シリコンアクリル樹脂がシロキサン結合を主要成分とする無機成分とアクリル系樹脂を主要成分とする有機成分とからなり、全固形分に対し、シロキサン結合を主要成分とする無機成分が 20～90 重量%、アクリル系樹脂を主要成分とする有機成分が 5 30 ～75 重量%の範囲で含んでいることを特徴とする請求項 1 から 6 の何れかに記載の光触媒塗料組成物。

【請求項 8】 前記シリコンアクリル樹脂がアニオン性エマルジョン型樹脂であることを特徴とする請求項 1 から 7 の何れかに記載の光触媒塗料組成物。

【請求項 9】 前記シリコンアクリル樹脂の粒子径が 0.01～1 μm であることを特徴とする請求項 1 から 8 の何れかに記載の光触媒塗料組成物。

【請求項 10】 前記光触媒塗料組成物の pH が 5～9 の範囲であることを特徴とする請求項 1 から 9 の何れかに記載の光触媒塗料組成物。 40

【請求項 11】 前記光触媒塗料組成物がさらにシリカ粒子を含有していることを特徴とする請求項 1 から 10 の何れかに記載の光触媒塗料組成物。

【請求項 12】 前記光触媒塗料組成物がさらに着色材を含有していることを特徴とする請求項 1 から 11 の何れかに記載の光触媒塗料組成物。

【請求項 13】 請求項 1 から 12 の何れかに記載の光触媒塗料組成物が基材上に塗布製膜された塗膜であって、光触媒粒子の濃度が基材と接する塗膜界面側近傍で 50

小さく分布するように濃度勾配を有して傾斜組成塗膜を形成していることを特徴とする光触媒性塗膜。

【請求項 14】 請求項 1 から 12 の何れかに記載の光触媒塗料組成物が基材上に塗布製膜された塗膜であって、光触媒粒子の濃度が外気と接する塗膜最表面側近傍で大きく分布するように濃度勾配を有して傾斜組成塗膜を形成していることを特徴とする光触媒性塗膜。

【請求項 15】 請求項 1 から 12 の何れかに記載の光触媒塗料組成物が基材上に塗布製膜された塗膜であって、シリコンおよび／またはシリカの濃度が外気と接する塗膜最表面側近傍で大きく分布するように濃度勾配を有して傾斜組成塗膜を形成していることを特徴とする請求項 13 又は 14 記載の光触媒性塗膜。

【請求項 16】 請求項 1 から 12 の何れかに記載の光触媒塗料組成物が基材上に塗布製膜された塗膜であって、有機成分の濃度が基材と接する塗膜界面側近傍で大きく分布するように濃度勾配を有して傾斜組成塗膜を形成していることを特徴とする請求項 13 から 15 の何れかに記載の光触媒性塗膜。

【請求項 17】 前記光触媒性塗膜の膜厚が 0.1～30 μm であることを特徴とする請求項 13 から 16 の何れかに記載の光触媒性塗膜。

【請求項 18】 請求項 13 から 17 の何れかに記載の光触媒性塗膜が基材の表面に形成されたことを特徴とする光触媒性塗膜被覆物品。

【請求項 19】 請求項 13 から 17 の何れかに記載の光触媒性塗膜が有機樹脂塗膜を介して基材の表面に形成されたことを特徴とする光触媒性塗膜被覆物品。

【請求項 20】 請求項 13 から 17 の何れかに記載の光触媒性塗膜が着色された有機樹脂塗膜を介して基材の表面に形成されたことを特徴とする光触媒性塗膜被覆物品。

【請求項 21】 請求項 1 から 12 の何れかに記載の光触媒塗料組成物を被処理物の基材表面に塗布し、乾燥または硬化されて、請求項 13 から 17 の何れかに記載の光触媒性塗膜を形成することを特徴とする該塗膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、親水性、防汚性、防曇性、耐久性等に優れた光触媒性塗膜を形成することのできる光触媒塗料組成物、該塗膜が形成された被覆物品および該塗膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、構造物や建造物等の表面を被覆する塗膜には、基材を外気から遮断し保護する目的や着色等により基材が本来持つものとは異なる意匠を付与する目的以外に、さまざまな機能を付与することが提案され、実用化されている。基材表面を親水化する機能はその一つであり、その効果として、例えば、建造物や車両

に生じる雨筋汚れに代表されるような疎水性成分を多く含む汚れの防止、雨水によるセルフクリーニング効果、水洗浄による易洗浄性などの防汚に関するもの、水滴の生成防止、低減による防曇性、流滴性に関するもの、導電性向上による帯電防止に関するものなどが挙げられる。

【0003】一方、基材表面を親水性にする方法として、光触媒の光励起作用により物品の表面を高度に親水化する方法がある（特許公報第275647）。この方法に従えば、光触媒性組成物で被覆された物品の表面は紫外線が照射されることにより高度に親水化され、かつ維持される。

【0004】しかし、光触媒にそのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光が照射されると、光励起により伝導帯に電子を、価電子帯に正孔を生じる。この光励起により生じた電子や正孔は強い酸化力や還元力を持つことが知られている。したがって、光触媒を含有した光触媒性塗膜がプラスチック成形体、フィルム、有機被膜などの基材上に直接成膜された場合、紫外線を含む光の照射により光触媒性塗膜は該基材を化学変化させたり酸化分解する作用を起し、基材と光触媒性塗膜との間の界面劣化を生じ、塗膜の長期にわたる耐久性の確保が技術的課題となる。

【0005】現状では、基材上にさらに難分解性の塗膜を介して光触媒性塗膜を成膜する方法、光触媒性塗膜中の光触媒性半導体の含有量を減らす等により光触媒分解能力を下げて基材への影響を下げる方法、無機素材等の酸化分解力に強い基材に限定した応用、長期にわたる耐久性を必要としない用途に限定した応用等の手段で対応されている。しかし、いずれの手段も煩雑な成膜工程、十分な光触媒能力が得られない、塗膜の長期にわたる耐久性、汎用性の確保が技術的課題となる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術における前記技術的課題を背景になされたもので、その課題は、基材と光触媒性塗膜との間の界面劣化を生じることがなく、親水性、防汚性、防曇性などを有す耐久性に優れた光触媒性塗膜を形成することのできる光触媒含有塗料組成物および該塗膜が形成された被覆物品を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記課題を解決すべく、光触媒粒子とシリコンアクリル樹脂と水系溶媒を必須成分とする塗料組成物を被覆対象の基材表面に塗布し、光触媒粒子の濃度が基材と接する界面側近傍では小さく、塗膜表面側近傍では大きく分布するように濃度勾配を有す傾斜組成塗膜である光触媒性塗膜を形成する。また、本発明の濃度勾配を有す傾斜組成塗膜は、光触媒塗料組成物が塗布製膜される過程の配向により形成されるため、塗膜形成工程が簡便である。さら

に、組成が連続的に傾斜した密着性の優れた光触媒性塗膜を形成することができる。

【0008】本発明の好ましい態様においては、光触媒粒子の濃度が基材と接する基材側界面近傍で小さく分布するように濃度勾配を有す傾斜組成塗膜を形成することにより、界面劣化を低減または防止することができる。

【0009】ここで光触媒粒子の濃度勾配は全塗膜中平均の単位体積当りの光触媒粒子含有量（濃度）100に対して、基材側界面近傍の濃度勾配が80以下であると界面劣化防止の効果が認められる。さらに好ましくは50以下、より好ましくは10以下であることがよい。

【0010】また、光触媒粒子が基材側界面を劣化する作用は、全塗膜中の光触媒粒子含有量と前記濃度勾配を乗じた因子である基材側界面近傍、特に基材と接する部分における塗膜の光触媒粒子濃度に依存する。本発明による濃度勾配を有して形成される傾斜組成塗膜の基材側界面近傍における光触媒粒子の濃度は40重量%以下であることがよく、好ましくは20重量%以下、より好ましくは5重量%以下であることがよい。

【0011】ここで、界面劣化に作用する基材側界面近傍は、塗膜と基材が接する界面から1μmまでの範囲であり、特に0.2μmまでの範囲の影響が大きい。また、膜厚が0.5μm未満の場合でも界面から膜厚の30%までの範囲で濃度勾配が大きい傾斜組成塗膜を形成すれば効果が認められる。

【0012】本発明の好ましい態様においては、光触媒粒子の濃度が外気と接する塗膜表面側近傍で大きく分布するように濃度勾配を有す傾斜組成塗膜を形成することにより、塗膜が発現する光触媒能力や親水化能力を向上することができる。

【0013】ここで光触媒粒子の濃度勾配は全塗膜中平均の単位体積当りの光触媒粒子含有量（濃度）100に対して、塗膜表面側近傍の濃度勾配が120以上で光触媒能力、親水化能力の向上の効果が認められる。好ましくは150以上、より好ましくは200以上であることがよい。

【0014】また、光触媒性塗膜が光触媒能力や親水化能力を発現する作用は、全塗膜中の光触媒粒子含有量と前記濃度勾配を乗じた因子である塗膜表面側近傍、特に大気と接する最表面における塗膜の光触媒粒子濃度に依存する。本発明による濃度勾配を有して形成される傾斜組成塗膜の塗膜表面側近傍における光触媒粒子の濃度は20重量%以上であることがよく、好ましくは30重量%以上、より好ましくは40重量%以上であることがよい。

【0015】ここで、光触媒能力や親水化能力に作用する塗膜表面側近傍は、大気と塗膜が接する最表面から1μmまでの範囲であり、特に0.2μmまでの範囲の影響が大きい。また、膜厚が0.5μm未満の場合でも界面から膜厚の30%までの範囲で濃度勾配が大きい傾斜

組成塗膜を形成すれば効果が認められる。

【0016】本発明の好ましい態様においては、シリコン成分および／またはシリカ成分の濃度が外気と接する塗膜表面側近傍で大きく分布するように濃度勾配を有す傾斜組成塗膜を形成することにより、塗膜の親水性維持能力や耐久性を向上することができる。

【0017】ここでシリコン成分および／またはシリカ成分の濃度勾配は全塗膜中平均の単位体積当りのシリコン成分および／またはシリカ成分含有量（濃度）100に対して、塗膜表面側近傍の濃度勾配が120以上で親水性や親水性維持能力の向上の効果が認められる。好ましくは140以上、より好ましくは160以上であることがよい。

【0018】また、塗膜の親水性維持能力や耐久性を向上する作用は、全塗膜中のシリコン成分および／またはシリカ成分含有量と前記濃度勾配を乗じた因子である大気と接する塗膜表面側近傍における塗膜のシリコン成分および／またはシリカ成分の濃度に依存する。本発明による濃度勾配を有して形成される傾斜組成塗膜の塗膜表面側近傍におけるシリコン成分および／またはシリカ成分の濃度は20重量%以上であることがよく、好ましくは30重量%以上、より好ましくは40重量%以上であることがよい。

【0019】ここで、光触媒能力や親水化能力に作用する塗膜表面側近傍は、大気と塗膜が接する最表面から1μmまでの範囲であり、特に0.2μmまでの範囲の影響が大きい。また、膜厚が0.5μm未満の場合でも界面から膜厚の30%までの範囲で濃度勾配が大きい傾斜組成塗膜を形成すれば効果が認められる。

【0020】本発明の好ましい態様においては、アクリル系樹脂を含む有機成分の濃度が基材と接する基材側界面近傍で大きく分布するように濃度勾配を有す傾斜組成塗膜を形成することにより、基材との密着性を向上することができる。

【0021】ここで有機成分の濃度勾配は全塗膜中平均の単位体積当りの有機成分含有量（濃度）100に対して、基材側界面近傍の濃度勾配が120以上で界面との密着性向上の効果が認められる。好ましくは140以上、より好ましくは160以上であることがよい。

【0022】また、基材との密着性を向上する作用は、全塗膜中の有機成分含有量と前記濃度勾配を乗じた因子である基材側界面近傍、特に基材に接する部分における塗膜の有機成分の濃度に依存する。本発明による濃度勾配を有して形成される傾斜組成塗膜の基材側界面近傍における有機成分の濃度は20重量%以上であることがよく、好ましくは30重量%以上、より好ましくは40重量%以上であることがよい。

【0023】ここで、界面との密着性向上に作用する基材側界面近傍は、塗膜と基材が接する界面から1μmまでの範囲であり、特に0.05μmまでの範囲の影響が

大きい。

【0024】本発明の光触媒塗料組成物はシリコンアクリル樹脂と光触媒粒子と水系溶媒を必須成分とする。シリコンアクリル樹脂はシリコン成分とアクリル樹脂成分を主要成分とする。光触媒粒子とシリコンアクリル樹脂の成分が濃度勾配を有して傾斜組成を形成した光触媒性塗膜は、水系溶媒に分散した光触媒粒子とシリコンアクリル樹脂が基材上に塗布されたときに生じる光触媒粒子表面とシリコンアクリル樹脂表面と基材表面との疎水性相互作用および静電的相互作用を利用して形成することができる。疎水性相互作用および静電的相互作用は光触媒粒子の組成と構造、シリコンアクリル樹脂の組成と構造、水系溶媒の性質、被覆される基材表面の性質により制御される。

【0025】シリコンアクリル樹脂のシリコン成分、特にシリコン中のシロキサン結合は光触媒反応による分解力にも十分に耐える結合力を有す。アクリル樹脂成分は有機樹脂の中でも耐候性、密着性、耐薬品性が優れ、特にシロキサン結合を有すモノマーとの共重合により耐候性はさらに向上する。また、多種のモノマーとの共重合が可能であり、静電的特性などの設計の自由度が大きい。

【0026】疎水性相互作用の観点においては、基材が有機樹脂の場合、塗布後製膜過程でシリコンアクリル樹脂中の疎水性部位であるアクリル樹脂成分およびその他の有機基と疎水性の基材との間には水系溶媒中で擬似引力が働き、親水性の光触媒粒子と基材との間に割り込むように配向する。また、シリコンアクリル樹脂中の親水性部位であるシロキサン結合と光触媒粒子は蒸発過程の水系溶媒に残り配向する。

【0027】静電的相互作用の観点においては、水中における光触媒粒子の電荷はpHによって変化し、低pHでは正、高pHでは負の値を示す。シリコンアクリル樹脂は、親水性基としてカルボキシル基やアミノ基などを導入することによりアニオン性やカチオン性を示すことができる。そして水系溶媒中における各材料表面がもつ電荷の大きさにより各材料間には擬似引力、擬似斥力が作用する。

【0028】本発明の好ましい態様においては、光触媒粒子は全固形分に対して5～80重量%の範囲で含むことができる。本発明の光触媒性塗膜は、光触媒粒子が濃度勾配を有して傾斜組成塗膜を形成するため、光触媒粒子は従来技術の均一塗膜より広い範囲で含有することができ、または、同じ含有量であれば、従来より優れた効率で作用する。

【0029】本発明の光触媒性塗膜は、光触媒粒子の濃度が基材と接する基材側界面近傍で小さく分布するように濃度勾配を有すことができるため、光触媒粒子含有量が多くても界面劣化を防止できる。光触媒の作用が特に強い塗膜を形成するためには、光触媒粒子含有量は30

10

20

30

40

50

～80重量%であることが好ましく、より好ましくは50～80重量%で含有することがよい。

【0030】本発明の光触媒性塗膜は、光触媒粒子の濃度が外気と接する基材側界面近傍で大きく分布するように濃度勾配を有することができるため、光触媒粒子含有量を少なくとも光触媒能力や親水化能力を発現できる。基材を劣化する作用が特に小さい、耐久性の強い塗膜を形成するためには、光触媒粒子含有量は5～50重量%であることが好ましく、より好ましくは5～25重量%で含有することがよい。

【0031】本発明の好ましい態様においては、光触媒粒子として酸化チタンを使用する。酸化チタンは光触媒的作用およびコストの面で光触媒材料として好適な材料である。

【0032】本発明の好ましい態様においては、光触媒粒子としてMg、Al、Si、Ti、Fe、Zn、Sn、Sbの群より選ばれる少なくとも1種の金属の(含水)酸化物で被覆された酸化チタンを使用する。酸化チタンの等電点は6.1であり、光触媒粒子は水溶液中で等電点より低いpHでは正電荷、高いpHでは負電荷を示す。酸化チタン粒子を他の金属酸化物で被覆すると光触媒粒子表面の等電点は変化し、水系溶液中での光触媒粒子表面がもつ電荷を制御できる。また、結晶性の酸化チタン粒子を無定形の酸化チタン等で被覆することにより光触媒粒子表面の親水性を制御できる。

【0033】本発明の好ましい態様においては、光触媒粒子としてSiの(含水)酸化物で被覆された酸化チタンであって、被覆処理量がSiO<sub>2</sub>換算で酸化チタン100重量部に対し1重量部以上、125重量部以下の範囲である光触媒粒子を使用する。Siの(含水)酸化物は酸化チタンの電荷を制御するのに好適であり、光触媒作用に対し安定、堅牢、安価であり、アルコキシシランや金属珪酸塩などを用いて酸化チタンを被覆処理することができる。被覆処理量が1重量部より少ないと被覆処理の効果は期待できず、未処理の酸化チタンを使用した方がよい。被覆処理量が多くなると酸化チタンの光触媒作用や親水化作用が阻害され、125重量部を超えると該作用の発現が期待できなくなる。好ましくは80重量部以下、より好ましくは40重量部以下であることがよい。

【0034】本発明の好ましい態様においては、酸化チタンの粒子径は1～100nmであることが好ましい。粒子径を1nmより小さくすることは技術的に困難である。粒子径が100nmより大きくなると酸化チタン粒子の濃度勾配の制御が困難になる。また、透光性の光触媒性塗膜を形成するためには酸化チタンの粒子径は1～50nmであることがよい。

【0035】本発明の好ましい態様においては、シリコーンアクリル樹脂がシロキサン結合を主要成分とする無機成分とアクリル系樹脂を主要成分とする有機成分と

らなり、光触媒塗料組成物中の全固形分に対し、シロキサン結合を主要成分とする(光触媒粒子を除く)無機成分が20～90重量%、アクリル系樹脂を主要成分とする有機成分が5～75重量%の範囲で含んでいる光触媒塗料組成物を基材上に塗布製膜することにより、多くの基材に適用した場合に疎水性相互作用と静電的相互作用が好適に作用し、耐久性に優れた傾斜組成塗膜を形成する。

【0036】本発明の光触媒塗料組成物に使用されるシリコーンアクリル樹脂においては、シロキサン結合を主要成分とする無機成分と、アクリル系樹脂を主要成分とする有機成分は、シリコーンアクリル樹脂の揮発分を蒸発させ、さらに500℃以上に焼成する熱重量/示差熱測定などによって試算することができる。

【0037】本発明の好ましい態様においては、シリコーンアクリル樹脂がアニオン性エマルジョン型樹脂である光触媒塗料組成物を基材上に塗布製膜することにより、多くの基材に適用した場合に疎水性相互作用と静電的相互作用が好適に作用し、傾斜組成塗膜を形成する。

【0038】本発明の好ましい態様においては、シリコーンアクリル樹脂の粒子径が0.01～1μmである光触媒塗料組成物を基材上に塗布製膜することにより、多くの基材に適用した場合に疎水性相互作用と静電的相互作用が好適に作用し、傾斜組成塗膜を形成する。また、シリコーンアクリル樹脂の重量平均分子量がポリスチレン換算で500～200,000の範囲で傾斜組成塗膜を形成でき、好ましくは5,000～100,000、より好ましくは5,000～50,000であることがよい。

【0039】本発明の好ましい態様においては、光触媒塗料組成物のpHが1～10である光触媒塗料組成物を基材上に塗布製膜することにより、多くの基材に適用した場合に疎水性相互作用と静電的相互作用が好適に作用し、傾斜組成塗膜を形成する。シリコーンアクリル樹脂と光触媒粒子の静電的作用は光触媒塗料組成物のpHにより変化し、シリコーンアクリル樹脂と光触媒粒子の組成との組み合わせにより該pH領域において制御することができる。光触媒塗料組成物のpHは安全上、衛生上、環境保全上5～9であることが好ましく、より好ましくは6～8であることがよい。

【0040】本発明の好ましい態様においては、光触媒塗料組成物がさらにシリカ粒子を含有し、親水性が優れ、表面硬度の高い光触媒性塗膜を形成する。

【0041】本発明の好ましい態様においては、光触媒塗料組成物がさらに着色材を含有し、本発明の塗膜1層で着色された光触媒性塗膜を形成する。

【0042】本発明の好ましい態様においては、光触媒性塗膜の膜厚が0.1～30μmの範囲で光触媒粒子が膜厚方向に濃度勾配を有した傾斜組成塗膜を形成する。濃度勾配の大きい傾斜組成塗膜を形成するためには0.

5~10  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。透光性の光触媒性塗膜を形成するためには0.1~1  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0043】本発明の塗膜を車輻、構造物、建築物外装などの物品の表面に形成することにより、該被覆物品は親水性、防汚性、防曇性を有することができる。

【0044】本発明の塗膜を車輻、構造物、建築物外装などの物品の表面に有機樹脂塗膜を介して形成することにより、該物品表面は基材組成や種類によらず、親水性、防汚性、防曇性を有することができる。

【0045】本発明の塗膜を車輻、構造物、建築物外装などの物品の表面に着色された有機樹脂塗膜を介して形成することにより、該物品表面は基材組成や種類によらず、適宜着色されたうえ、親水性、防汚性、防曇性を有することができる。

【0046】本発明による光触媒性塗膜被覆物品は、その表面を親水性、防汚性、防曇性などにしたい部位を含む基材の表面に本発明の光触媒塗料を塗布し、その後乾燥または硬化する塗膜形成方法により、本発明の光触媒性塗膜を形成する。

【0047】

【発明の実施の形態】次に、本発明の具体的な構成要素について説明する。

【0048】本発明の必須成分である光触媒粒子としては、光触媒活性を有するものであれば特に制限はないが、アナタース型酸化チタン、ブルッカイト型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、三酸化ニビスマス、三酸化タングステン、酸化第二鉄、チタン酸ストロンチウムなどが挙げられ、1種又は2種以上が使用できる。なかでも、アナタース型二酸化チタンが好ましい。

【0049】本発明の酸化チタン粒子を被覆するMg、Al、Si、Ti、Fe、Zn、Sn、Sbの(含水)酸化物は、緻密質、多孔質、結晶性、無定型、水和物の状態で酸化チタン粒子表面に形成され光触媒粒子表面の親水性、電荷を制御する。

【0050】ここで各金属酸化物の等電点はアナタース型 $\text{TiO}_2$  (6.1)、ルチル型 $\text{TiO}_2$  (5.6)、石英状 $\text{SiO}_2$  (2.5)、コロイド状 $\text{SiO}_2$  (2.0)、 $\alpha$ 型 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (9.0)、 $\gamma$ 型 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (8.0)、 $\text{ZnO}$  (9.3)、 $\text{MgO}$  (10.7)、 $\text{SnO}$  (5.0)、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (6.7)である。

【0051】本発明の必須成分であるシリコーンアクリル樹脂としては、シリコーン成分とアクリル樹脂成分とを主要成分として混合、共重合されたもので、水溶解型、水分散型、エマルジョン型の水性樹脂、水性塗料用樹脂、またはこれがさらに塗料化されたものを使用することができる。

【0052】ここでシリコーン成分としては、シロキサン結合を有す組成物であって、ポリオルガノシロキサ

ン、シリコーンモノマー、アルコキシシランモノマー、シロキサン含有ビニル系モノマー、アルキルシリケート、シリカが使用できる。

【0053】ここでアクリル樹脂成分としては、(メタ)アクリル系モノマーを主成分とするビニル共重合体であり、さらに、反応性シリル基含有アクリル系樹脂、ウレタン結合含有アクリル系樹脂、ウレタン架橋性アクリル系樹脂、カルボニル基含有重合体とヒドラジンおよび/またはヒドラシル基を含有する化合物とからなるアクリル系樹脂などを使用することができる。

【0054】なお、前記シリコーン成分やアクリル樹脂成分と併せて、シリコーンアクリル樹脂の安定性向上などの目的で酸性基含有単量体、塩基性基含有単量体、親水性基含有単量体、水酸基含有ビニル系単量体などを使用することができる。

【0055】本発明の光触媒塗料組成物に含有できるシリカ粒子は石英、ガラス状シリカ、無定型シリカ、コロイド状シリカ、シリカゲル、シリカ粉末、シリカゾルなどを使用することができる。

【0056】本発明の光触媒塗料組成物に含有できる着色材は塗料用として公知の着色材で、無機顔料、有機顔料、染料の中から選ばれ、1種以上を適宜用いることができる。より好ましくは難分解性の着色材であることがよい。

【0057】ここで難分解性の着色材としては、光触媒性半導体と併用しても変色、変質、分解しない無機顔料中の耐酸化性と耐還元性を有する無機顔料、あるいは難分解性に加工した顔料の中から選ばれ、1種以上を適宜用いる。

【0058】難分解性に加工した顔料としては、顔料を難分解性材料で被覆することにより光触媒性半導体材料と併用して使用することができる。難分解性材料で被覆できる顔料としては無機顔料および有機顔料が使用できる。

【0059】また、別の手段として、難分解性に加工した顔料としては、着色料を難分解性の体質顔料に吸収させることにより光触媒性半導体材料と併用して使用することができる。

【0060】本発明の水系溶媒は水を主成分とする。また、塗装作業性、外観性等を向上するためにアルコール類、グリコールエーテル類、エーテル類などの有機溶剤を併用することができる。

【0061】本発明の塗料組成物は、さらに必要に応じて分散安定剤、界面活性剤、消泡剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、香料、硬化剤、中和剤、防錆剤、防黴剤、造膜剤などを添加することが可能である。

【0062】本発明の塗料組成物は、サンドミル、ホモジナイザー、ボールミル、ローミル、ペイントシェーカー、超音波分散機、羽根式攪拌機、マグネチックスタ

10

20

30

40

50



ーラー、高速分散機、乳化機などにて混合、分散処理を行う。

【0063】本発明の塗料組成物で被覆可能な基材としては、無機材料、金属材料、有機材料あるいはそれらの複合体であり、特に限定されるものではない。例えば、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、木、石、セメント、コンクリート、繊維、布帛、紙、それらの組合せ、それらの積層体、それらの塗装体等である。

【0064】本発明の塗料組成物は親水効果、防汚効果、防曇効果を期待される物品に適用される。該塗膜被覆物品としては、建築物や構造物や車輛の外装や内装などが挙げられ、より具体的には、屋根材、瓦、カラートタン、カラー鉄板、窯業系建材、サイディング材、ケイカル板、セメント壁、アルミサイディング、カーテンウォール、塗装鋼板、石材、ALC、タイル、ガラスブロック、サッシ、ビルサッシ、網戸、雨戸、門扉、出窓、天窓、窓枠、トッブライト、カーポート、サンルーム、ベランダ、ベランダ手すり、屋根樋、板ガラス、着色ガラス、ガラス用フィルム、太陽熱温水器等の集熱器用カバー、エアコン室外機、店舗看板、サイン、広告塔、ショーケース、ショーウィンドウ、冷蔵・冷凍ショーケース、シャッター、屋外ベンチ、自動販売機、遮音壁、防音壁、道路化粧板、ガードフェンス、柵装板、トンネル内装板、道路反射鏡、標識板、碑子、保護板、保護膜、料金所、料金ボックス、街灯、道路、舗装路、舗道、ブラント外壁、ブラント内壁、石油貯蔵タンク、煙突、機械装置、農業用ガラス、ガラス温室、ビニールハウス、テント、自動車、鉄道車両、航空機、船舶、自転車、オートバイ、自動車用ガラス、キッチン設備部材、浴室設備部材、衛生陶器、陶磁器、便器、浴槽、洗面台、照明器具、台所用品、食器、食器乾燥器、流し、調理レンジ、キッチンフード、換気扇、フィルム、ワッペンなどが挙げられる。

【0065】本発明による光触媒性塗膜被覆物品は、その表面を親水性、防汚性、防曇性などにしたい部位を含む基材の表面に光触媒塗料が塗布され、その後乾燥または硬化されて光触媒性塗膜を形成する。

【0066】ここで塗料組成物を塗布する手段はとくに限定されず、刷毛塗り、スポンジ塗り、スプレーコーティング、ロールコーティング、フローコーティング、スピンコーティング、ディップコーティングなどの方法が挙げられる。

【0067】ここで塗膜の乾燥または硬化は、室温放置、強制乾燥、加熱、紫外線照射等によって実施することができる。

【0068】また、本発明の光触媒塗料組成物が適用される基材表面は清浄であることが好ましい。特に棄物塵体や建築物の外壁等、既設の基材に塗布する場合には、予め洗浄剤の使用など、公知の方法にて洗浄することが望ましい。

【0069】本発明による光触媒塗料組成物を適用する前に、基材表面にアンダーコート層を設けることができる。アンダーコート層は有機樹脂塗膜、無機樹脂塗膜、粉体塗装用塗膜、電着塗装塗膜などに利用されるもので、公知の塗膜組成物塗膜の中から1種あるいは2種以上を併用して使用することができる。アンダーコート層は基材と光触媒性塗膜とを強固に密着させる効果、基材の吸水や吸湿を抑える効果、基材の防錆の効果、立体的な凹凸模様を形成して特殊な意匠を付加する効果などを有することができる。

【0070】本発明の光触媒性塗膜に接して形成され、傾斜組成を安定して形成するためのプライマー処理としては、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、アクリルウレタン樹脂、アクリルシリコン樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フタル酸樹脂、アルキド樹脂、シリコンアルキド樹脂より選ばれる有機樹脂系塗膜であることが好ましい。

【0071】ここで、本発明の光触媒性塗膜に接して形成される有機樹脂系塗膜として、着色された有機樹脂系塗膜を形成し、本発明の光触媒性塗膜を透光性の塗膜とすれば、有機樹脂系塗膜と組み合わせて、着色された光触媒性塗膜を形成することができる。

【0072】本発明の光触媒性塗膜の光励起は、光触媒体結晶の伝導電子帯と価電子帯との間のエネルギーギャップよりも大きなエネルギー（すなわち短い波長）を有する光を光半導体に照射して行う。より具体的には、光触媒体がアナタース型酸化チタンの場合には波長387nm以下、ルチル酸化チタンの場合には波長413nm以下、酸化錫の場合には波長344nm以下、酸化亜鉛の場合には波長387nm以下の光を含有する光線を照射する。

【0073】上記光触媒体の場合は、紫外線光源により光励起されるので、光源としては、蛍光灯、白熱電灯、メタルハライドランプ、水銀ランプのような室内照明、太陽光や、それらの光源を低損失のファイバーで誘導した光源等を利用できる。

【0074】

【実施例】以下本発明を実施例に基づき詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0075】（酸化チタンの調合例）酸化チタンゾル（石原テクノ社製、STS-01、アナタース型、硝酸酸性、pH=1.5、酸化チタン濃度30重量%、X線粒子径=7nm）200重量部をアンモニア水（28%）で中和した後、濾過と蒸留水による洗浄を濾液の導電率が100μS/cmになるまで繰り返し、固形分濃度25重量%、pHが7の酸化チタンを得た。得られた酸化チタンに水酸化ナトリウム水溶液（10%）を添加し、その後、超音波洗浄機で3時間分散して固形分濃度10重量%、pH=10.5のアルカリ性酸化チタンゾルを得た。得られたアルカリ性酸化チタンゾル500重

量部を70℃の温度に昇温し、珪酸ナトリウム水溶液（日本化学工業社製、J珪酸ソーダ3号、SiO<sub>2</sub>=29.3%、Na<sub>2</sub>O=9.3%）25.6重量部を添加し、1時間攪拌した。次いで、さらに90℃に昇温して1時間保持した後、硫酸（10%）を添加してpHを6に調整してから室温まで徐冷し、酸化チタン粒子の表面を珪素の含水酸化物で被覆処理した酸化チタンゾルを得た。得られた酸化チタンゾルに陽イオン交換樹脂（オルガノ社製、アンバーライトIR-120B）500重量部（膨潤状態）を添加してゾル中の陽イオンを除去した後、前記陽イオン交換樹脂を濾過して取り除いた。次いで、陰イオン交換樹脂（オルガノ社製、アンバーライトIRA-910）500重量部（膨潤状態）を添加してゾル中の陰イオンを除去した後、前記陰イオン交換樹脂を濾過して取り除いた。各イオンを除去した酸化チタンゾルをロータリーエバポレーターで濃縮し、酸化チタンゾルAを得た。ここで調整された酸化チタンゾルAはpH=6.8、固形分濃度11.2重量%、粒子径30nm、酸化チタン100重量部に対してSiO<sub>2</sub>換算で15重量部の珪素の含水酸化物を含有していた。

【0076】（シリコンアクリル樹脂）シリコンアクリル樹脂としてシリコンアクリルエマルジョン（信越化学工業社製、X-41-7001）を使用した。シリコンアクリル樹脂の不揮発分は42%、粘度（25℃）は20cSt、比重（25℃）は1.08、pH=7、イオン性はアニオン、不揮発分中のシリコン樹脂含有量は50重量%、熱重量/示差熱測定（TG/DTA）により解析した不揮発分中の有機物/無機物の比は59/41、光散乱法による平均粒子径は0.14μm、GPCによるポリスチレン換算の平均分子量はMn/Mw=1677/12458であった。

【0077】（光触媒性塗料の調合例）光触媒材料として前記酸化チタンゾルAを100部、シリコンアクリル樹脂として前記シリコンアクリルエマルジョン、塩基性硬化触媒（信越化学工業社製、CAT-AS）12部の混合物をペイントシェーカーにて10分間攪拌して光触媒性塗料組成物を得た。

【0078】光触媒塗料組成物のpHは7、不揮発分濃度は25重量%、不揮発分中の光触媒の含有量は21.0重量%、シリコン系樹脂の含有量は39.5重量%、アクリル系樹脂の含有量は39.5重量%であった。

【0079】（実施例）150mm×65mmに裁断した厚さ3mmの石綿セメントけい酸カルシウム板（JIS-A5418に準拠したもの）にエポキシ樹脂系シーラー（エスケー化研社製、SKサーフェボ）をスプレー塗布し、室温にて24時間乾燥した。ついでアクリルウ

レタン樹脂塗料（イサム塗料社製、ハイアート#1000、A液とB液の2液混合型、混合比=A液：B液=8：1、ハイアート建材用シンナー#10、希釈率50%）をスプレー塗布し、室温にて24時間乾燥した。そして、このシーラー塗装とアクリルウレタン塗装を行った石綿セメントけい酸カルシウム板上に、前記した調合例で作製した光触媒性塗料組成物を刷毛塗りで塗布し、室温にて1週間乾燥し、被覆物試験板を得た。

【0080】（評価）

#### 10 (1) 塗膜断面分析用試料の作製

被覆物試験板を破断してサンプリングし、破断面に白金を約50Åの厚さでコーティングして塗膜断面の分析用試料を作製した。

#### 【0081】(2) 塗膜断面の観察、分析

塗膜断面をSEM（日立製作所社製、S4100）、EDX（堀場製作所社製、EMAX2770）により分析した。SEMで観察した二次電子像を図1に示す。分析視野の光触媒性塗膜の膜厚は4μmであった。次いで、分析視野中央部、塗膜最表面から基材側界面まで線上にEDX分析を行った。チタン（Ti）、シリコン（Si）、炭素（C）、酸素（O）について検出した塗膜最表面から基材側界面までのX線強度の変化を図2に示す。

#### 【0082】(3) 傾斜組成の解析

前記の分析と同じ分析視野において、塗膜最表面から約0.5μm（塗膜最表面近傍）、約2μm（塗膜の膜厚中央部）、約3.5μm（塗膜基材側界面近傍）の3点について、再度EDX分析を行った。各部位のEDXスペクトルを図3～図5に示す。分析結果よりチタン（Ti）、シリコン（Si）についての各部位のX線強度（cps）、3点のX線強度の平均を100とした場合の傾斜勾配、光触媒塗料不揮発分中の酸化チタンおよびシリコン系樹脂の濃度と傾斜勾配を乗じて試算した塗膜中の各部位における光触媒およびシリコン系樹脂の濃度（%）を表1に示す。

#### 【0083】(4) 被覆物試験板表面の親水性の評価

被覆物試験板の親水性を接触角測定器（協和界面科学社製、CA-X150型）により、水との接触角を測定した。次いで、紫外線を含む光源（三共電気社製、ブラックライトブルー（BLB）蛍光灯、FL20SBLB）を用いて試験板表面に1mW/cm<sup>2</sup>の紫外線照度で光を照射し、接触角を随時測定して試験板表面の親水性の変化を評価した。結果を図1に示す。本発明の実施例による試験板は、光照射により接触角が10°未満になるまで親水化した。

【0084】

【表1】

塗膜の最表面からの位置 (膜厚4 $\mu$ m)		T i (光触媒)			S i (シリコン系樹脂)		
		X線強度 (cps)	勾配	濃度 (%)	X線強度 (cps)	勾配	濃度 (%)
表面側	0.5 $\mu$ m	19.48	178	37.4	137.39	138	54.5
中央部	2.5 $\mu$ m	10.53	96	20.2	101.60	102	40.3
基材側	3.5 $\mu$ m	2.77	25	5.3	59.62	60	23.7
平均		10.93	100	21.0	99.54	100	39.5

【0085】

【発明の効果】本発明の光触媒塗料を塗布、製膜した光触媒性塗膜は、光触媒粒子が膜厚方向に濃度勾配を有して傾斜組成塗膜を形成し、親水性、防汚性、防曇性等に優れた被覆物品を提供する。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例の塗膜断面SEM像である。

【図2】実施例の塗膜表面から基材界面までのT i元素、S i元素、C元素、O元素の濃度分布を示す図であ

10\*る。

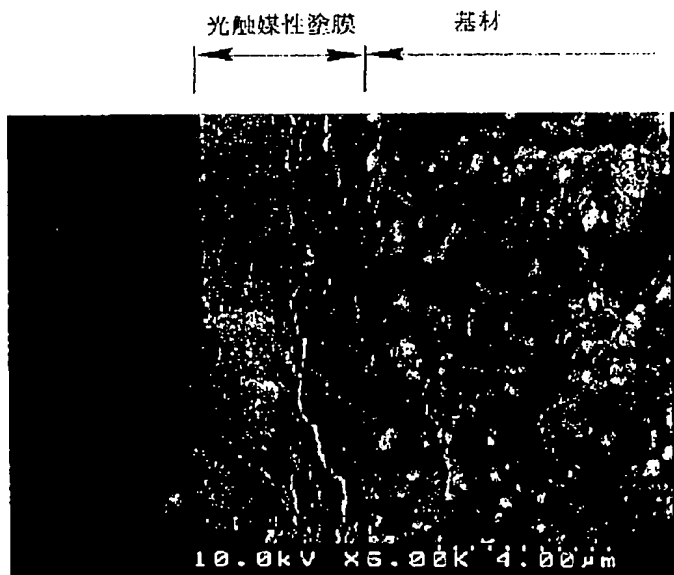
【図3】実施例の塗膜最表面近傍EDXスペクトルを示す図である。

【図4】実施例の塗膜中央部EDXスペクトルを示す図である。

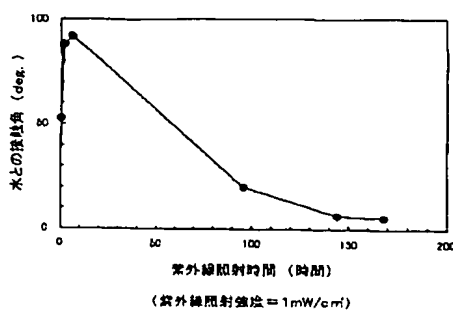
【図5】実施例の塗膜基材側界面近傍EDXスペクトルを示す図である。

【図6】実施例の光照射による塗膜表面の親水化を示す図である。

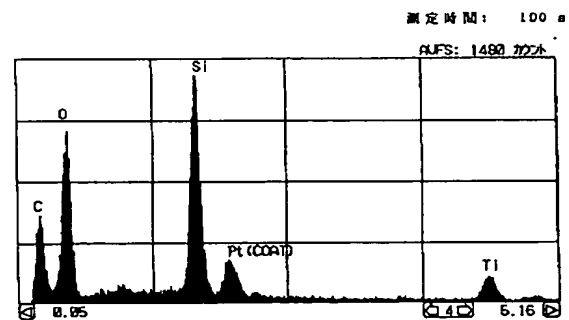
【図1】



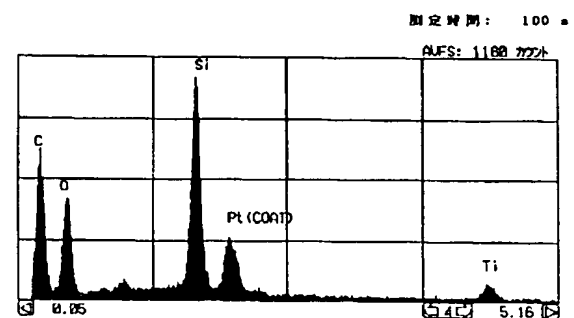
【図6】



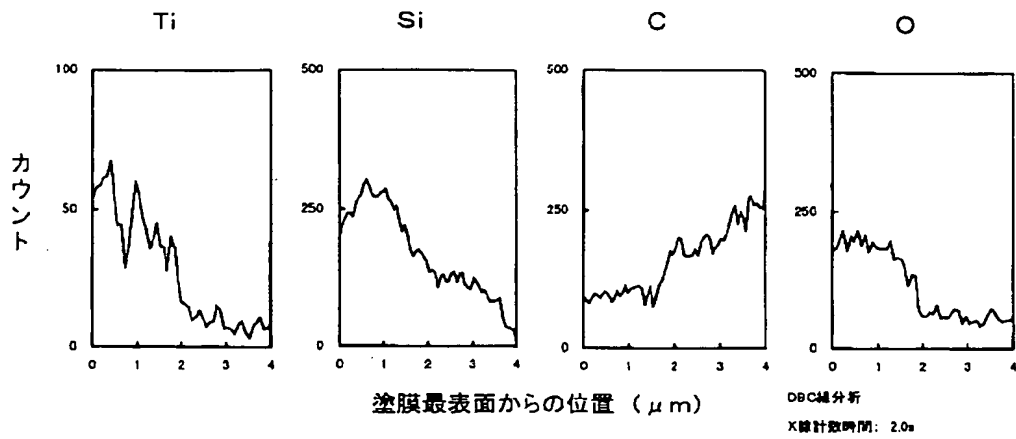
【図3】



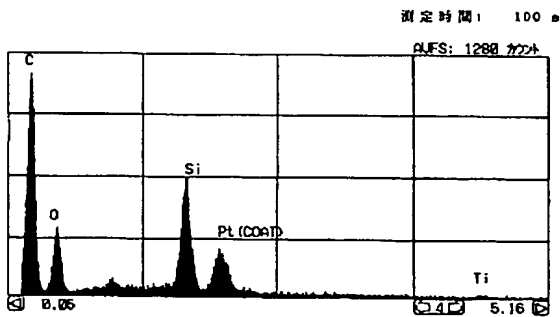
【図4】



【図2】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 09 D 133/00

識別記号

F I  
C 09 D 133/00

テーマコード (参考)

(72)発明者 武田 宏二  
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1  
号 東陶機器株式会社内

(72)発明者 島井 曜  
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1  
号 東陶機器株式会社内

F ターム (参考) 4D075 AE03 CA45 DA06 DB02 DC02  
DC05 EA02 EA06 EB22 EB42  
EB56 EC02 EC53 EC54  
4J038 CG141 CL001 DL031 HA216  
HA446 KA15 KA20 MA02  
MA08 MA10 NA05 NA06